

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-355644

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/10  
C08F 4/645  
C08F 10/06  
C08K 5/053  
C08L 23/02

(21)Application number : 2000-113241

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 10.04.2000

(72)Inventor : MORISONO KENICHI  
MORI RYOJI  
KANEKO KAZUYOSHI

(30)Priority

Priority number : 11105932 Priority date : 13.04.1999 Priority country : JP

## (54) FLEXIBLE SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition excellent in transparency, heat sealability, and impact resistance.

SOLUTION: This composition comprises (A) a syndiotactic propylene polymer comprising 90-100 mol% propylene units (a), 0-10 mol% ethylene units (b), and 0-9.5 mol% 4-20C  $\alpha$ -olefin units (c) and having a limiting viscosity  $[\eta]$  of 0.5-10 dl/g, (B) an  $\alpha$ -olefin polymer containing 5-100 mol% units of at least one member selected from among 2-20C  $\alpha$ -olefins and having a Young's modulus of elasticity of 150 MPa or below, and (C) an isotactic propylene polymer comprising 90-100 mol% propylene units (a), 0-9.5 mol% 4-20C  $\alpha$ -olefin units and having a limiting viscosity  $[\eta]$  of 0.5-6 dl/g, and wherein the ratio of component A to component C is 99/1 to 1/99 by weight, and the ratio of the total of components A and C to component B is 10/10 to 10/90 by weight.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-355644  
(P2000-355644A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	4 J 0 0 2
C 0 8 F 4/645		C 0 8 F 4/645	4 J 0 2 8
	10/06	10/06	
C 0 8 K 5/053		C 0 8 K 5/053	
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 30 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-113241(P2000-113241)  
(22) 出願日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-105932  
(32) 優先日 平成11年4月13日 (1999. 4. 13)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72) 発明者 森 園 賢 一  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内  
(72) 発明者 森 亮 二  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内  
(74) 代理人 100081994  
弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物

(57) 【要約】

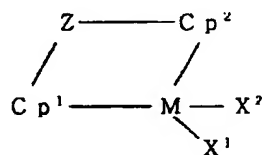
【課題】 透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性に優れた組成物を提供すること。

【解決手段】 組成物は、プロピレン単位(a) 90～100モル%、エチレン単位(b) 0～10モル%、炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィン単位(c) 0～9.5モル%からなり、極限粘度 $[\eta]$ が0.5～10dl/gのシンジオタクティックプロピレン重合体(A)、炭素数2～20から選ばれる1種の $\alpha$ -オレフィン単位が50～100モル%であり、ヤングモジュラスが150MPa以下の $\alpha$ -オレフィン重合体(B)、プロピレン単位(a) 90～100モル%、エチレン単位(b) 0～10モル%、炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィン単位(c) 0～9.5モル%からなり、極限粘度 $[\eta]$ が0.5～6dl/gのアイソタクティックプロピレン重合体(C)を含み、(A)と(C)との重量比が99/1～1/99、(A)+(C)と(B)との重量比が10/10～10/90である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 実質的にシンジオタクティック構造であるプロピレンから導かれる繰返し単位 (a) と、必要に応じてエチレンから導かれる繰返し単位 (b) および／または炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位 (c) とからなり、前記繰返し単位 (a) を90～100モル%の割合で、前記繰返し単位 (b) を0～10モル%の割合で、前記繰返し単位 (c) を0～9.5モル%の割合で含有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～10dl/gの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体と、(B) 炭素原子数が2～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位少なくとも1種以上からなり、かつ前記1種以上の繰返し単位のうちの1種の繰返し単位を50～100モル%の割合で含有し、ヤングモジュラスが150MPa以下である $\alpha$ -オレフィン重合体と、(C) 実質的にアイソタクティック構造であるプロピレンから導かれる繰返し単位 (a) と、必要に応じてエチレンから導かれる繰返し単位 (b) および／または炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位 (c) とからなり、前記繰返し単位 (a) を90～100モル%の割合で、前記繰返し単位 (b) を0～10モル%の割合で、前記繰返し単位 (c) を0～9.5モル%の割合で含有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～6dl/gの範囲にあるアイソタクティックプロピレン重合体とを含み、前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) と前記アイソタクティックプロピレン重合体 (C) との重量比 $\{(A)/(C)\}$ が99/1～1/99の範囲にあり、かつシンジオタクティックプロピレン重合体 (A) とアイソタクティックプロピレン重合体 (C) との合計量 (A+C) と前記 $\alpha$ -オレフィン重合体 (B) との重量比 $\{(A+C)/(B)\}$ が90/10～10/90の範囲にあることを特徴とする軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物と結晶核剤 (D) とからなり、結晶核剤 (D) を前記軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物100重量部に対して0.01～1重量部の割合で含有することを特徴とする軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物。



(式 (I)、(II) 中、Mは、Ti、Zr、Hf、R<sup>n</sup>、Nd、SmまたはRuを示し、Cp<sup>1</sup> および Cp<sup>2</sup>

【請求項3】 上記結晶核剤 (D) は、ソルビトール系結晶核剤である請求項2に記載の軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物。

【請求項4】 上記 (A) シンジオタクティックプロピレン重合体は、プロピレンのtriad連鎖でみたシンジオタクティシティーが0.6以上であり、上記 $\alpha$ -オレフィン重合体 (B) は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/gの範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた分子量分布 (Mw/Mn) が4以下であり、ガラス転移温度が-5℃以下である請求項1ないし3のいずれかに記載の軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物。

【請求項5】 上記 (B)  $\alpha$ -オレフィン重合体は、エチレンから導かれる繰返し単位が50～99モル%の割合で、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上の $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位を1～50モル%の割合で含有する共重合体である請求項1ないし4のいずれかに記載の軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物。

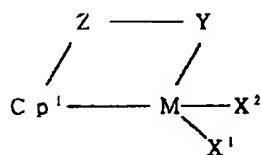
【請求項6】 上記 (B)  $\alpha$ -オレフィン重合体が、プロピレンから導かれる繰返し単位を50～99モル%の割合で、エチレンおよび炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上の $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位を1～50モル%の割合で含有する共重合体である請求項1ないし4のいずれかに記載の軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物。

【請求項7】 上記アイソタクティックプロピレン重合体 (C) は、プロピレンのtriad連鎖でみたマイクロアイソタクティシティーが0.8以上である請求項1～6のいずれかに記載の軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物。

【請求項8】 上記 $\alpha$ -オレフィン重合体 (B) が、

(a) 下記一般式 (I) または (II) で表される遷移金属化合物と、(b) (b-1) 上記遷移金属化合物 (a) 中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物、(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるメタロセン系触媒の存在下に得られたものである請求項1～7のいずれかに記載の軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物；

【化1】



は、Mと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であ

り、 $X^1$  および  $X^2$  は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、 $Y$  は、窒素原子、酸素原子、リン原子または硫黄原子を含有する配位子であり、 $Z$  は  $C$ 、 $O$ 、 $B$ 、 $S$ 、 $Ge$ 、 $Si$  もしくは  $Sn$  原子またはこれらの原子を含有する基である。)

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物に関し、さらに詳しくは、透明性、柔軟性、耐衝撃性、ヒートシール性に優れた軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物に関する。

##### 【0002】

【発明の技術的背景】プロピレンとエチレン、必要に応じて炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて得られるアイソタクティックポリプロピレンからなるフィルムは、安価で柔軟性、耐湿性、耐熱性に優れているため各種の包装材料に広く使用されている。しかしながら、内容物の破損等を防ぐため、フィルムの厚さを増すと透明性、柔軟性、ヒートシール性が悪化し、またこれを改良するためアイソタクティックポリプロピレンのコモノマー含量を増やすと、べた成分が顕著となり、耐ブロッキング性が問題となったりして、厚物フィルムで透明性、柔軟性、ヒートシール性に優れた材料の製造は困難であった。

【0003】一方、シンジオタクティックポリプロピレンは、バナジウム化合物とエーテルおよび有機アルミニウムからなる触媒の存在下に低温重合により得られることが知られている。しかしながらこの方法で得られるポリマーは、そのシンジオタクティシティが低く、本来のシンジオタクティックな性質を表しているとはいえない難かった。

【0004】近年、J. A. Ewenらにより非対称な配位子を有する遷移金属触媒とアルミノキサンからなる触媒の存在下にシンジオタクティック triad 分率が0.7を超えるようなタクティシティの高いポリプロピレンが得られることが発見されている (J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256)。この J. A. Ewenらの方法により得られたポリマーは、シンジオタクティシティが高く、アイソタクティックポリプロピレンよりもエラストイックな性質を有しているが、これを軟質な成形材料として、例えば、軟質塩化ビニルや加硫ゴム等が使用されている分野に利用しようとする場合、その柔軟性やゴム弾性、機械的強度が充分なものではなかった。

【0005】従来から、プロピレン系重合体にプロピレン繰返し単位の立体規則性がアイソタクティックであるエチレン-プロピレン共重合体ゴム等を配合することによりその柔軟性や耐衝撃性を改良する試みがなされているが、この方法により得られる樹脂組成物からなる成形物は、柔軟性や耐衝撃性がある程度は改良されるものの

充分なものではなかった。

【0006】本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究した結果、特定のシンジオタクティックプロピレン重合体と $\alpha$ -オレフィン重合体とアイソタクティックプロピレン重合体と、必要に応じて結晶核剤とからなる軟質シンジオタクティックポリプロピレン組成物は、透明性と柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性とのバランスに優れることを見いだして、本発明を完成するに至った。

##### 【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性に優れた軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を提供することを目的としている。

##### 【0008】

【発明の概要】本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、(A) 実質的にシンジオタクティック構造であるプロピレンから導かれる繰返し単位(a)と、必要に応じてエチレンから導かれる繰返し単位(b)および/または炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位(c)とからなり、前記繰返し単位(a)が90～100モル%の割合で、前記繰返し単位(b)が0～10モル%の割合で、前記繰返し単位(c)を0～9.5モル%の割合で含有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～10dl/gの範囲にあるシンジオタクティックプロピレン重合体と、(B) 炭素原子数が2～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位少なくとも1種以上からなり、かつ前記1種以上の繰返し単位のうちの1種の繰返し単位を50～100モル%の割合で含有し、ヤングモジュラスが150MPa以下である $\alpha$ -オレフィン重合体と、(C) 実質的にアイソタクティック構造であるプロピレンから導かれる繰返し単位(a)と、必要に応じてエチレンから導かれる繰返し単位(b)および/または炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位(c)とからなり、前記繰返し単位(a)が90～100モル%の割合で、前記繰返し単位(b)が0～10モル%の割合で、前記繰返し単位(c)を0～9.5モル%の割合で含有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～6dl/gの範囲にあるアイソタクティックプロピレン重合体とを含み、前記シンジオタクティックプロピレン重合体(A)と前記アイソタクティックプロピレン重合体(C)との重量比{(A)/(C)}が99/1～1/99の範囲にあり、かつシンジオタクティックプロピレン重合体(A)とアイソタクティックプロピレン重合体(C)との合計量(A+C)と前記 $\alpha$ -オレフィン重合体(B)との重量比{(A+C)/(B)}が90/10～10/90の範囲にあることを特徴としている。

【0009】本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、上記軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物に加えて、結晶核剤(D)を前記軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物100重量部に対して0.01~1重量部の割合で含有してもよい。

【0010】本発明では、上記結晶核剤(D)は、ソルビトール系結晶核剤であることが好ましい。本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物の態様には、上記(A)シンジオタクティックプロピレン重合体は、プロピレンのtriad連鎖でみたシンジオタクティシティが0.6以上であり、上記α-オレフィン重合体(B)は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.01~10dl/gの範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた分子量分布(Mw/Mn)が4以下であり、ガラス転移温度が-5℃以下であるものがある。

【0011】本発明では、上記(B)α-オレフィン重合体が、エチレンから導かれる繰返し単位を50~99モル%の割合で、炭素原子数が3~20のα-オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上のα-オレフィンから導かれる繰返し単位を1~50モル%の割合で含有す

る共重合体であることが好ましく、上記(B)α-オレフィン重合体が、プロピレンから導かれる繰返し単位を50~99モル%の割合で、エチレンおよび炭素原子数4~20のα-オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上のα-オレフィンから導かれる繰返し単位を1~50モル%の割合で含有する共重合体であることも好ましい。

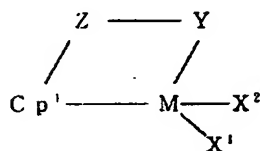
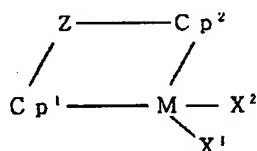
【0012】さらに本発明では、上記アイソタクティックプロピレン重合体(C)は、プロピレンのtriad連鎖でみたマイクロアイソタクチシティが0.8以上であることが好ましい。

【0013】上記α-オレフィン重合体(B)は、例えば(a)下記一般式(I)または(II)で表される遷移金属化合物と、(b)(b-1)上記遷移金属化合物

(a)中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物(以下「イオン化イオン性化合物」ということがある。)、(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるメタロセン系触媒の存在下に得られたものである；

【0014】

【化2】



【0015】(式(I)、(II)中、Mは、 $\text{Ti}^{III}$ 、 $\text{Zr}^{IV}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Rn}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ または $\text{Ru}$ を示し、 $\text{Cp}^1$ および $\text{Cp}^2$ は、Mとπ結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子または硫黄原子を含有する配位子であり、ZはC、O、B、S、Ge、SiもしくはSn原子またはこれらの原子を含有する基である。)本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性のバランスに優れている。

【0016】

【発明の具体的説明】以下、本発明に軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物について具体的に説明する。

【0017】本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、特定のシンジオタクティックプロピレン重合体(A)と、特定のα-オレフィン系重合体と、特定のアイソタクティックプロピレン重合体(C)と、必要に応じて結晶核剤(D)とを含んでいる。

【0018】まず、本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物に含まれる各成分について説明する。(A)シンジオタクティックプロピレン重合体シンジオタクティックプロピレン重合体(A)は、プロピレンの単独重合体または、プロピレンとエチレンまたは炭素原子数4~20のα-オレフィンとから得られるプロピレン系ランダム共重合体であって、プロピレンから導かれる繰返し単位(a)と、必要に応じてエチレンから導かれる繰返し単位(b)および/または炭素原子数4~20のα-オレフィンから導かれる繰返し単位(c)とからなる(共)重合体であって、前記繰返し単位(a)を90~100モル%、好ましくは92~100モル%、さらに好ましくは92~98モル%の割合で含有し、前記繰返し単位(b)を0~10モル%、好ましくは0~8モル%、さらに好ましくは0.2~8モル%の割合で含有し、前記繰返し単位(c)を0~9.5モル%、好ましくは0~8.5モル%、さらに好ましくは0~7モル%の割合で含有している。

【0019】ここで炭素原子数4~20のα-オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセ

ン、1-オクタデセン、1-エイコサンなどが挙げられ、このうち1-ブテンが好ましい。

【0020】このシンジオタクティックプロピレン重合体(A)は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.5~1.0 dl/g、好ましくは1.0~6.0 dl/g、さらに好ましくは1.0~4.0 dl/gの範囲にあることが望ましく、極限粘度がこのような範囲にあると、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)は、良好な流動性を示し、他の成分と配合し易く、また得られた組成物から機械的強度に優れた成形品が得られる傾向がある。

【0021】また、本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン重合体(A)を構成するプロピレンから導かれる繰返し単位は、実質的にシンジオタクティック構造であり、プロピレンのtriad連鎖でみたシンジオ

$$r \text{ 分率 } (\%) = \text{PPP}(\text{rr}) / \{ \text{PPP}(\text{mm}) + \text{PPP}(\text{mr}) + \text{PPP}(\text{rr}) \} \quad \dots (1)$$

(式中、PPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)は、それぞれ<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの下記シフト領域で観察される頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖部の第2単位

タクティシティーは0.6以上、好ましくは0.7以上であり、シンジオタクティシティーがこのような範囲にあると結晶化速度が速く、加工性に優れる。なお、本明細書において実質的にシンジオタクティック構造であるとは、プロピレンのtriad連鎖でみたシンジオタクティシティーが0.6以上であることを意味する。

【0022】ここでプロピレンのtriad連鎖でみたシンジオタクティシティーについて説明する。このシンジオタクティックプロピレン重合体(A)のトリアドシンジオタクティシティー(以下「rr分率」ということがある。)は、該重合体(A)の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルおよび下記式(1)により、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖部の第2単位目の側鎖メチル基の強度(面積)比として求められる。

【0023】

目の側鎖メチル基の面積である。)

【0024】

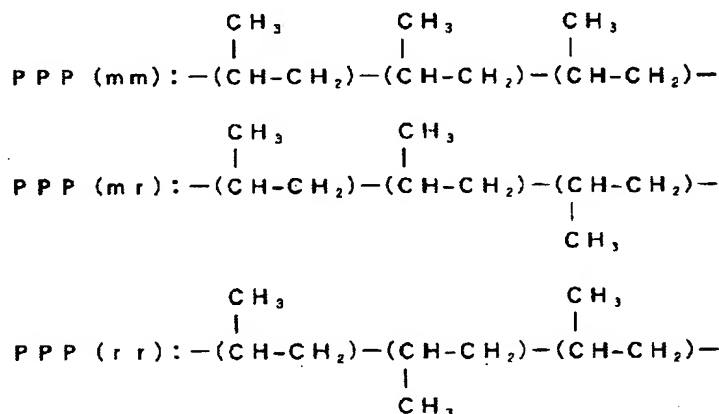
【表1】

第1領域 21.0~21.9 ppm	第2領域 20.3~21.0 ppm	第3領域 19.5~20.3 ppm
PPP(mm)	PPP(mr)	PPP(rr)

【0025】このようなPPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)は、それぞれ下記構造の頭-尾結合したプロピレン3単位連鎖を示す。

【0026】

【化3】



【0027】なおメチル炭素領域内(19~23 ppm)では、上記のような頭-尾結合プロピレン3連鎖中のプロピレン単位の側鎖メチル基以外にも、下記のような他の連鎖中のプロピレン単位の側鎖メチル基ピークが観測される。rr分率を求める際には、このようなプロピレン単位3連鎖に基づかないメチル基のピーク面積を下記のように補正する。なお、Pはプロピレンから導かれる繰返し単位を示し、Eはエチレンから導かれる繰返し単位を示す。

【0028】①第2領域内では、プロピレン同士が頭-尾結合したPPE3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目の側鎖メチル基に由来するピークが観測される。このメチル基ピークの面積は、PPE連鎖中の第2単位(プロピレン単位)のメチン基(30.6 ppm付近で共鳴)のピーク面積から求めることができる。

【0029】②第3領域内では、EPE3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目の側鎖メチル基に由来するピークが観測される。このメチル基ピーク面積は、EPE

連鎖中の第2単位（プロピレン単位）のメチン基（32.9 ppm付近で共鳴）のピーク面積から求めることができる。

【0030】③第2領域および第3領域内では、エチレン・エチレンランダム共重合体中に少量含まれる、下記部分構造（i）、（ii）および（iii）で示されるような位置不規則単位中のメチル基C～E'に由来するピークが観察される。

【0031】第2領域では、メチル基Cピーク、メチル

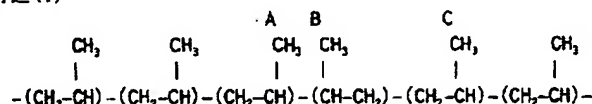
基Dピークおよびメチル基D'ピークが観測され、第3領域では、メチル基Eピークおよびメチル基E'ピークが観測される。

【0032】なお位置不規則単位（i）～（iii）中のメチル基中、メチル基Aピークおよびメチル基Bピークは、それぞれ17.3 ppm、17.0 ppmで観測され、第1～3領域内では観測されない。

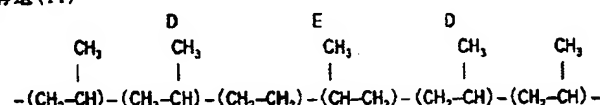
【0033】

【化4】

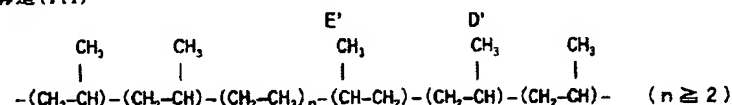
構造(i)



構造(ii)



構造(iii)



【0034】メチル基Cのピーク面積は、隣接するメチン基（31.3 ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができる。メチル基Dのピーク面積は、構造（ii）の $\alpha$   $\beta$ メチレン炭素に基づくピーク（34.3 ppm付近および34.5 ppm付近）のピーク面積の和の1/2より求めることができる。

【0035】メチル基D'のピーク面積は、構造（ii）のメチル基E'に隣接するメチン基に基づくピーク（33.3 ppm付近）の面積より求めることができる。メチル基Eのピーク面積は、隣接するメチン炭素（33.7 ppm付近）のピーク面積より求めることができる。

【0036】メチル基E'のピーク面積は、隣接するメチン炭素（33.3 ppm付近）のピーク面積より求めることができる。したがってこれらのピーク面積を第2領域および第3領域の全ピーク面積より差し引くことにより、頭一尾結合したプロピレン単位3連鎖中の第2プロピレン単位の側鎖メチル基のピーク面積を求めることができる。

【0037】なおスペクトル中の各炭素ピークは、文献（Polymer, 30, 1350(1989)）を参考にして帰属することができる。

シンジオタクティックプロピレン重合体（A）の製造  
このようなシンジオタクティックプロピレン重合体

（A）の製造の際には、触媒として後述するような $\alpha$ -オレフィン重合体（B）の製造に用いられるメタロセン系触媒が好ましく用いられる。

【0038】また、シンジオタクティックプロピレン重合体（A）の製造の際には、上記触媒系に代えて特開平2-41303号公報、特開平2-41305号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平4-69394号公報、特開平5-17589号公報または特開平8-120127号公報に記載の触媒系を用いることもできる。

【0039】具体的には、上記「発明の技術的背景」の項で述べたJ. A. Ewenらの文献「J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256」に記載の触媒系を用いることもでき、また該文献に記載された化合物と異なる構造のものであっても、プロピレンの単独重合体を製造したときに、得られる重合体のシンジオタクティックtriad分率（A. ZambelliらMacromolecules vol 6 687(1973). 同vol 8 925(1975)）が前述したような値、例えば、0.5以上程度の比較的タクティシティーが高い重合体を与える触媒系であれば利用でき、例えば、互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物と有機アルミニウム等の助触媒とからなる触媒系が挙げられる。

【0040】このような触媒系を構成する互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物としては、例えば、上記文献に記載されたジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ハフニウムジクロリド

ド、あるいはイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

【0041】本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン重合体(A)を、上記のような触媒の存在下に製造する場合には、プロピレンと、必要に応じてエチレンおよび炭素原子数が4~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上の $\alpha$ -オレフィンとを、最終的に上記のような特性を有するように重合させる。重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

【0042】液相重合法では、重合媒体としてプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などの不活性炭化水素溶媒を用いることができ、またプロピレンを溶媒として用いることもできる。

【0043】重合は、懸濁重合法を実施する際には、通常-50~100℃、好ましくは0~90℃の温度で行われることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0~250℃、好ましくは20~200℃の温度で行われることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、重合は通常0~120℃、好ましくは20~100℃の温度で行われることが望ましい。重合は、通常、常圧~100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧~50 kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で行われる。

【0044】重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるシンジオタクティックプロピレン重合体(A)の分子量は、重合系に水を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

#### 【0045】(B) $\alpha$ -オレフィン重合体

$\alpha$ -オレフィン重合体(B)は、炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体または、炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体であり、炭素原子数が2~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位少なくとも1種以上からなり、かつ前記1種以上の繰返し単位のうちの1種の繰返し単位を、50~100モル%、好ましくは60~90モル%、より好ましくは65~85モル%の割合で含有している。

【0046】このような割合で $\alpha$ -オレフィン成分を含有する $\alpha$ -オレフィン重合体(B)は、シンジオタクティックプロピレン重合体(A)およびアイソタクティックプロピレン重合体(C)との相溶性が良好であり、得られる軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、十分な柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性を発揮する傾向がある。

【0047】この $\alpha$ -オレフィン重合体(B)は、非晶性であり、ヤングモジュラスが150 MPa以下、好ましくは100 MPa以下、より好ましくは50 MPa以下である。なお、上記シンジオタクティックプロピレン重合体(A)、後述するアイソタクティックプロピレン重合体(C)のヤングモジュラスは、通常300 MPa以上である。

【0048】このような $\alpha$ -オレフィン重合体(B)としては、例えばエチレン・プロピレン共重合体(最初に記載した $\alpha$ -オレフィンが主構成成分となる、以下同様)、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・ペンテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体、エチレン・ヘプテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・ノネン共重合体、エチレン・デセン共重合体、エチレン・ノルボルネン共重合体、エチレン・テトラシクロデセン共重合体、エチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・イソブレン共重合体、エチレン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体等の2元系エチレン共重合体、アイソタクティックプロピレン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・エチレン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体、アイソタクティックプロピレン・ブテン共重合体、アタクティックプロピレン・ブテン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・ブテン共重合体、アイソタクティックプロピレン・ペンテン共重合体、アタクティックプロピレン・ペンテン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・ペンテン共重合体、アイソタクティックプロピレン・ヘキセン共重合体、アタクティックプロピレン・ヘキセン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・ヘキセン共重合体、アイソタクティックプロピレン・ヘプタン共重合体、アタクティックプロピレン・ヘプタン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・ヘプタン共重合体、アイソタクティックプロピレン・オクテン共重合体、アタクティックプロピレン・オクテン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・オクテン共重合体、アイソタクティックプロピレン・デセン共重合体、アタクティックプロピレン・デセン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・デセン共重合体、アイソタクティックプロピレン・スチレン共重合体、アタクティックプロピレン・スチレン共重合体、シ

ンジオタクティックプロピレン・スチレン共重合体、アイソタクティックプロピレン・ノルボルネン共重合体、アタクティックプロピレン・ノルボルネン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・ノルボルネン共重合体、アイソタクティックプロピレン・テトラシクロドデセン共重合体、アタクティックプロピレン・テトラシクロドデセン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・テトラシクロドデセン共重合体、アイソタクティックプロピレン・ブタジエン共重合体、アタクティックプロピレン・ブタジエン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・ブタジエン共重合体、アイソタクティックプロピレン・イソブレン共重合体、アタクティックプロピレン・イソブレン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・イソブレン共重合体、アイソタクティックプロピレン・1,5-ヘキサジエン共重合体、アタクティックプロピレン・1,5-ヘキサジエン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・1,5-ヘキサジエン共重合体等の2元系プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ノルボルネン共重合体、エチレン・ブテン・ノルボルネン共重合体、エチレン・オクテン・ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・テトラシクロドデセン共重合体、エチレン・ブテン・テトラシクロドデセン共重合体、エチレン・オクテン・テトラシクロドデセン共重合体、エチレン・プロピレン・ブタジエン共重合体、エチレン・ブテン・ブタジエン共重合体、エチレン・オクテン・ブタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・イソブレン共重合体、エチレン・ブテン・イソブレン共重合体、エチレン・オクテン・イソブレン共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン・ブテン・エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン・オクテン・エチリデンノルボルネン共重合体などの3元系エチレン共重合体、アイソタクティックプロピレン・ブテン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・ブテン・エチレン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・ブテン・エチレン共重合体、アイソタクティックプロピレン・オクテン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・オクテン・エチレン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・オクテン・エチレン共重合体、アイソタクティックプロピレン・オクテン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・オクテン・エチレン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・オクテン・エチレン共重合体、アイソタクティックプロピレン・ノルボルネン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・ノルボルネン・エチレン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・ノルボルネン・エチレン共重合体、アイソタクティックプロピレン・テトラシクロドデセン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・テトラシクロドデセン・エチレン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・テトラシクロドデセン・エチレン共重合体、アイソタクティックプロピ

レン・ブタジエン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・ブタジエン・エチレン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・ブタジエン・エチレン共重合体、アイソタクティックプロピレン・イソブレン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・イソブレン・エチレン共重合体、シンジオタクティックプロピレン・イソブレン・エチレン共重合体等の3元系プロピレン共重合体等が挙げられる。

【0049】このような $\alpha$ -オレフィン重合体(B)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01~10dl/g、好ましくは0.5~10dl/g、さらに好ましくは1~8dl/gの範囲にあることが望ましい。該 $\alpha$ -オレフィン重合体(B)の極限粘度 $[\eta]$ が、前記範囲内にあると、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れた軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物となる。

【0050】この $\alpha$ -オレフィン重合体(B)は、単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、通常-5℃以下、好ましくは-10℃以下、さらに好ましくは-20℃以下であることが望ましい。該 $\alpha$ -オレフィン重合体(B)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れる。

【0051】またゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>、ポリスチレン換算、M<sub>w</sub>:重量平均分子量、M<sub>n</sub>:数平均分子量)は4.0以下であることが好ましく、特に3.5以下であることが好ましい。

#### 【0052】 $\alpha$ -オレフィン重合体(B)の製造

このような $\alpha$ -オレフィン重合体(B)は、例えば下記に示すメタロセン系触媒の存在下に炭素原子数が2~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上の $\alpha$ -オレフィンを(共)重合させて得られる。

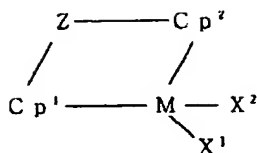
【0053】このようなメタロセン系触媒としては、

(a) 下記一般式(I)または(II)で表される遷移金属化合物と、(b) (b-1) 上記遷移金属化合物(a)中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物、(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる少なくとも1つの触媒系が挙げられる。

【0054】まず本発明で用いられる一般式(I)で表される遷移金属化合物について説明する。

【0055】

【化5】



【0056】式中、Mは、Ti、Zr、<sup>(I)</sup>Hf、Rn、Nd、SmまたはRuを示し、好ましくはTi、ZrまたはHfである。Cp<sup>1</sup> および Cp<sup>2</sup> は、Mとπ結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基である。さらに詳説すると、Cp<sup>1</sup> および Cp<sup>2</sup> は遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0057】X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、具体的には、炭素原子数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基(−SO<sub>3</sub>R<sup>a</sup>、但し、R<sup>a</sup>はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。)、ハロゲン原子、水素原子などが挙げられる。

【0058】Zは、C、O、B、S、Ge、SiもしくはSn、またはこれらの原子を含有する基、例えば炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、−CO−、−SO−、−SO<sub>2</sub>−、−BR<sup>5</sup>−(ただしR<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基)などである。

【0059】このような一般式(I)で表される遷移金属化合物として具体的には、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリレンメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)}ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)}ジルコニウムメチルクロ

ン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリレンメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)}ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)}ジルコニウムメチルクロ

リド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウム-ビス {1-(トリフルオロメタンスルホナト)}、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウム-ビス {1-(p-フェニルスルフィナト)}、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス インデニルハフニウムジクロリド、ビスインデニルジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリレンメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)} ジルコニウムジプロミド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウムジメチル、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウムメチルクロリド、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウム-ビス {1-(トリフルオロメタンスルホナト)}、ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウム-ビス {1-(p-フェニルスルフィナト)}、ビス {1-(2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

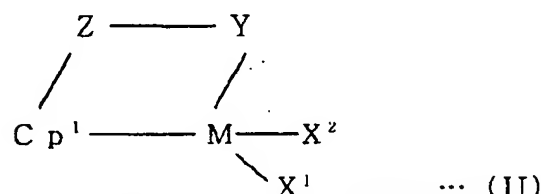
【0060】また、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き

換えた遷移金属化合物を例示することもできる。なお、上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物には、後述する一般式 (V) で表される遷移金属化合物が含まれる。

【0061】本発明では、遷移金属化合物 (a) として下記一般式 (II) で示される遷移金属化合物を用いることもできる。

【0062】

【化6】



【0063】式 (II) 中、Mは、周期表第4族またはランタニド系列の遷移金属であり、具体的には、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであって、好ましくはTi、Zr、Hfである。

【0064】Cp<sup>1</sup>は、Mとπ結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基である。さらに詳説すると、Cp<sup>1</sup>は、遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基あるいはそれらの誘導体基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0065】X<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、互いに同一でも異なってもよく、水素原子もしくはハロゲン原子であるか、または20個以下の炭素原子を含有する炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基もしくは20個以下のゲルマニウム原子を含有するゲルミル基である。

【0066】Zは、炭素、酸素、硫黄、硼素または周期表第14族の元素（例えばケイ素、ゲルマニウムまたはスズ）であり、好ましくは炭素、酸素、ケイ素のいずれかであり、Zはアルキル基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよく、これらの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。また、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

【0067】このような一般式 (II) で表される遷移金属化合物として具体的には、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランジルコニウムジメチル、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランジルコニウムジクロリド、ジメチル(t-ブチ

ルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シリレン) チタンジクロリド、{(t-ブチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル} チタンジクロリド、{ジメチル(フェニルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シリレン} チタンジクロリド、{ジメチル(t-ブチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シリレン} チタンジメチル、{ジメチル(4-メチルフェニルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シリレン} チタンジクロリド、{ジメチル(t-ブチルアミド) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シリレン} チタンジクロリド、{テトラメチル(t-ブチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ジシリレン} チタンジクロリド、(t-ブチルアミド) ジメチル(フルオレニル) シランチタンジメチルなどが挙げられる。

【0068】上記のような遷移金属化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

#### 担 体

上記のような遷移金属化合物は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0069】このような粒子状担体としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}$ などの無機担体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いることができる。これらの粒子状担体は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0070】次に、メタロセン系触媒を形成する成分(b)、すなわちイオン化イオン性化合物(b-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(b-2)および有機アルミニウム化合物(b-3)について説明する。

#### 【0071】(b-1) イオン化イオン性化合物

イオン化イオン性化合物(b-1)は、遷移金属化合物

(a) 中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物であり、このようなイオン化イオン性化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0072】ルイス酸としては、 $\text{BR}_3$  (式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。) で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ などが挙げられる。

【0073】イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルホスフォニウム塩などを挙げることができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができる。

【0074】ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(II)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0075】カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(I V)、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウム(1-カルベドデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(7,8-ジカルバウンデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ)ボレートなどの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0076】上記のようなイオン化イオン性化合物(b-1)は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。イオン化イオン性化合物(b-1)は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

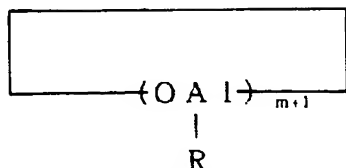
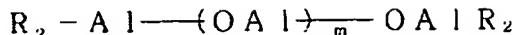
#### 【0077】(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0078】従来公知のアルミノキサン(アルモキサン)は、具体的には、下記一般式で表される。

【0079】

【化7】



【0080】式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。mは2以上の整数であり、好ましくは5以上、より好ましくは5～40、特に好ましくは10～40の整数である。

【0081】ここで、アルミノキサンは式(OA1(R<sup>1</sup>))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OA1(R<sup>2</sup>))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はRと同様の炭化水素基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は相異なる基を示す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0082】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含む化合物あるいは結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷あるいは水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0083】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含むてもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解あるいはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0084】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、後述する有機アルミニウム化合物(b-3)と同様の化合物が挙げられる。上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いることができる。

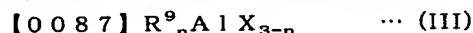
【0085】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメ

ンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物(例えば、塩素化物、臭素化物など)などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0086】このような有機アルミニウムオキシ化合物(b-2)は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

#### 有機アルミニウム化合物(b-3)

有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のA1-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば下記一般式(III)で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。



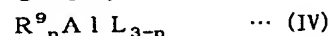
(式中、R<sup>0</sup>は炭素原子数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。)上記一般式(III)において、R<sup>0</sup>は炭素原子数1～12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0088】このような有機アルミニウム化合物(II I)としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチル

アルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0089】また有機アルミニウム化合物 (b-3) としては、下記一般式 (IV) で示される化合物を用いることもできる。



(式中、 $R^9$  は上記と同様であり、 $L$  は  $-OR^{10}$  基、 $-OSiR^{11}_3$  基、 $-OAlR^{12}_2$  基、 $-NR^{13}_2$  基、 $-SiR^{14}_3$  基または  $-N(R^{15})AlR^{16}_2$  基であり、 $n$  は 1~2 であり、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{16}$  はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^{13}$  は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  はメチル基、エチル基などである。) このような有機アルミニウム化合物のなかでは、 $R^9_n Al (OAlR^{10}_2)_{3-n}$  で表される化合物、例えば  $Et_2 Al OAl Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al OAl (iso-Bu)_2$  などが好ましい。

【0090】上記一般式 (III) および (IV) で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式  $R^9_3 Al$  で表される化合物が好ましく、特に  $R^9$  がイソアルキル基である化合物が好ましい。

【0091】本発明においては、上記  $\alpha$ -オレフィン重合体 (B) 製造用の触媒としては、上記のようなメタロセン系触媒が好ましく用いられるが、場合によっては上記メタロセン系触媒以外の、従来より公知の①固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、②可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いることもできる。

【0092】本発明では、上記のようなメタロセン系触媒の存在下に、炭素原子数が 2~20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種以上の  $\alpha$ -オレフィンを通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、プロピレンを溶媒として用いてもよい。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

【0093】メタロセン系触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内の遷移金属化合物

(a) は、重合容積 1 リットル当り、通常 0.00005~1 ミリモル、好ましくは 0.0001~0.5 ミリモルとなるような量で用いられる。

【0094】イオン化イオン性化合物 (b-1) は、遷移金属化合物 (a) に対するイオン化イオン性化合物のモル比  $((b-1)/(a))$  で、0.5~20、好ましくは 1~10 となるような量で用いられる。

【0095】有機アルミニウムオキシ化合物 (b-2) は、遷移金属化合物 (a) 中の遷移金属原子 (M) に対するアルミニウム原子 (Al) のモル比  $(Al/M)$

で、1~10000、好ましくは 10~5000 となるような量で用いられる。

【0096】また有機アルミニウム化合物 (b-3) は、重合容積 1 リットル当り、通常約 0~5 ミリモル、好ましくは約 0~2 ミリモルとなるような量で用いられる。共重合反応は、通常、温度が -20~150℃、好ましくは 0~120℃、さらに好ましくは 0~100℃ の範囲で、圧力が 0 を超えて ~80 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは 0 を超えて ~50 kg/cm<sup>2</sup> の範囲の条件下に行なわれる。

【0097】また反応時間 (重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間) は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常 5 分間~3 時間、好ましくは 10 分間~1.5 時間である。

【0098】炭素原子数が 2~20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種以上の  $\alpha$ -オレフィンは、上述のような特定組成の  $\alpha$ -オレフィン重合体 (B) が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0099】上記のようにして炭素原子数が 2~20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種以上の  $\alpha$ -オレフィンを重合させると、 $\alpha$ -オレフィン重合体

(B) は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、 $\alpha$ -オレフィン重合体

(B) が得られる。

【0100】(C) アイソタクティックプロピレン重合体

アイソタクティックプロピレン重合体 (C) は、プロピレンの単独重合体または、プロピレンとエチレンまたは炭素原子数 4~20 の  $\alpha$ -オレフィンとから得られるプロピレン系ランダム共重合体であって、プロピレンから導かれる繰返し単位 (a) と、必要に応じてエチレンから導かれる繰返し単位 (b) および/または炭素原子数 4~20 の  $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位

(c) からなり、前記繰返し単位 (a) を 90~100 モル%、好ましくは 90~99 モル%、さらに好ましくは 92~98 モル% の割合で含有し、前記繰返し単位 (b) を 0~10 モル%、好ましくは 0.5~9 モル%、さらに好ましくは 1.5~8 モル% の割合で含有し、前記繰返し単位 (c) を 0~9.5 モル%、好ましくは 0~8.5 モル%、さらに好ましくは 0~7 モル% の割合で含有している。

【0101】ここで炭素原子数 4~20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコサンなどが用いられ、このうち 1-ブテンが好ましい。

【0102】このアイソタクティックプロピレン重合体

(C) の135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.5~6 dl/g、好ましくは1.0~4 dl/gの範囲にあることが望ましく、極限粘度がこのような範囲にあると、良好な流動性を示し、他の成分と配合し易く、また得られた組成物から機械的強度に優れた成形品が得られる傾向がある。

【0103】また、アイソタクティックプロピレン重合体(C)においては、示差走査型熱量計(DSC)によって測定される融点( $T_m$ (℃))が

$$70 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$$

好ましくは

$$90 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$$

(式中、Pは重合体のプロピレン成分含量(モル%)である。)

の範囲にあることが望ましい。融点( $T_m$ )がこのような範囲にあると透明性、耐ブロッキング性に優れる傾向にある。

【0104】また、本発明で用いられるアイソタクティ

$$\text{mm分率}(\%) = \text{PPP}(\text{mm}) / \{\text{PPP}(\text{mm}) + \text{PPP}(\text{mr}) + \text{PPP}(\text{rr})\} \quad \dots (2)$$

(式中、PPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)は、それぞれ前記式(1)中のPPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)と同義である。)

#### アイソタクティックプロピレン重合体(C)の製造

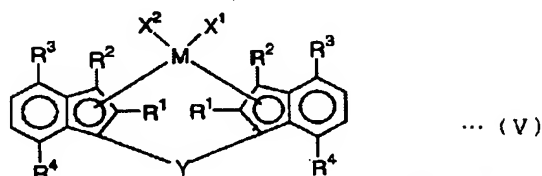
このようなアイソタクティックプロピレン重合体(C)の製造の際には、触媒として、例えば公知のチタン系触媒、またはメタロセン系触媒を用いて製造することができる。

【0107】このメタロセン系触媒としては、たとえば(a')下記一般式(V)で示される遷移金属化合物と、(b)(b-1)前記遷移金属化合物(a')と反応してイオン対を形成する化合物、(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(b-2)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成される触媒が挙げられる。

【0108】遷移金属化合物(a')は下記一般式(V)で示される化合物である。

【0109】

【化8】



【0110】式中、Mは周期表第4~6族の遷移金属を示し、具体的には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンなどであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

ックプロピレン重合体(C)を構成するプロピレンから導かれる繰返し単位は、実質的にアイソタクティック構造であり、プロピレンのtriad連鎖でみたマイクロアイソタクティシティーが0.8以上、好ましくは0.85以上の範囲にあり、マイクロアイソタクティシティーがこのような範囲にあると結晶化速度が速く、加工性に優れる。なお、本明細書において実質的にアイソタクティック構造であるとは、プロピレンのtriad連鎖でみたアイソタクティシティーが0.8以上であることを意味する。

【0105】ここでプロピレンのtriad連鎖でみたマイクロアイソタクティシティーについて説明する。このアイソタクティックプロピレン重合体(C)のトリアドアイソタクティシティー(以下「mm分率」ということがある。)は、該重合体(C)の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルおよび下記式(2)により、頭一尾結合したプロピレン単位3連鎖部の第2単位目の側鎖メチル基の強度(面積)比として求められる。

【0106】

【0111】 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0112】具体的に、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭素原子数1~20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられ、ハロゲン化炭化水素基としてはこれら炭化水素基がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0113】またメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有置換基、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどの

アルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有置換基、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換したイオウ含有基、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基が挙げられる。

【0114】 $R^1$ としては、これらのうちでも水素原子、メチル基、炭素原子数2～6の炭化水素基、芳香族基などが好ましく、特にメチル基、炭素原子数2～6の炭化水素基が好ましい。

【0115】 $R^2$ としては、これらのうち水素原子、炭化水素基が好ましく、特に水素原子が好ましい。 $R^3$ は炭素原子数1～20の炭化水素基、そのハロゲン原子、ケイ素含有基で置換された基であり、中でも炭素原子数3～20の2級または3級アルキル基または芳香族基であることが望ましい。

【0116】具体的には、2級または3級アルキル基としては、i-プロピル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,3-ジメチルブチル、is-o-ペンチル、tert-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、is-o-ヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどが挙げられ、芳香族基としては、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアリール基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリールアルキル基などが挙げられ、これらは2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

【0117】これらの基は、 $R^1$ で示したようなハロゲン原子、ケイ素含有基などで置換されていてもよい。 $R^4$ は水素原子または炭素原子数1～20のアルキル基である。

【0118】アルキル基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状アルキル基および環状アルキル基が挙げられる。

【0119】これらの基は、 $R^1$ で示したようなハロゲ

ン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよい。 $X^1$ および $X^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。

【0120】具体的に、ハロゲン原子、酸素含有基、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基は、前記 $R^1$ と同様である。イオウ含有基としては、前記 $R^1$ で示された基とともにさらにメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどスルフィネート基が挙げられる。

【0121】Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-BR^5-$ または $-AlR^5-$ （ただし $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素原子数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素原子数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールシリル基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基置換基などであり； $R^5$ は、前記 $R^1$ と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0122】このうち2価のケイ素含有基、2価のゲル

マニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、さらに2価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン、アルキルアリーールシリレン、アリーールシリレンであることが好ましい。

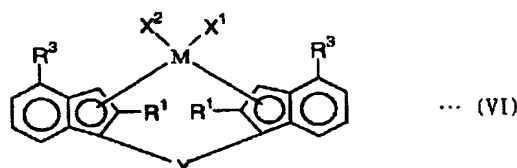
【0123】以下に上記一般式(V)で表される遷移金属化合物を具体的に例示する。rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリレンメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-プロチル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニル

シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウム-ビス {1-(トリフルオロメタンスルホナト)}、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)} ジルコニウム-ビス {1-(p-フェニルスルフィナト)}、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリドなど。

【0124】本発明では、上記一般式(V)で示される遷移金属化合物のうち、下記式(VI)で示される遷移金属化合物を好ましく用いることができる。

【0125】

【化9】



【0126】(式中、M、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>およびYは、それぞれ一般式(V)中のM、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>およびYと同義であるが、好ましくはR<sup>1</sup>は水素原子、メチル基または芳香族基である。)

このような一般式(VI)で示される好ましい遷移金属化合物を以下に例示する。

【0127】rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(4-フェニル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(α-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(β-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(2-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(9-フ

エナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、  
 rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-フルオ  
 ロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、ra  
 c-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(ペンタフル  
 オロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、  
 rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-クロ  
 フェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-  
 ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(m-クロロフェ  
 ニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ  
 チルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(o-クロロフェニ  
 ル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチ  
 ルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(o, p-ジクロロフェニ  
 ル)フェニル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリ  
 ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-ブ  
 ロモフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、  
 rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-トリ  
 ル)-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ  
 メチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(m-トリル)-1-イ  
 ンデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシ  
 リレン-ビス {1-(2-メチル-4-(o-トリル)-1-インデニ  
 ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-  
 ビス {1-(2-メチル-4-(o, o'-ジメチルフェニル)-1-イン  
 デニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ  
 レン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-エチルフェニル)インデ  
 ニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ  
 ン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-i-プロピルフェニル)イン  
 デニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ  
 レン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル)イン  
 デニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ  
 レン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-ビフェニル)インデニ  
 ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-  
 ビス {1-(2-メチル-4-(m-ビフェニル)インデニル)} ジ  
 ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1  
 -(2-メチル-4-(p-トリメチルシリレンフェニル)インデ  
 ニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ  
 ン-ビス {1-(2-メチル-4-(m-トリメチルシリレンフェニ  
 ル)-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ  
 メチルシリレン-ビス (2-フェニル-4-フェニルインデニ  
 ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-  
 ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニ  
 ウムジクロリド、rac-ジ-(i-プロピル)シリレン-ビス  
 {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウム  
 ジクロリド、rac-ジ-(n-ブチル)シリレン-ビス {1-(2-  
 メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリ  
 ド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス {1-(2-メチル  
 -4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ra  
 c-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェ  
 ニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフ  
 ェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデ  
 ニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シ

リレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジ  
 ルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリ  
 レン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジル  
 コニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-メチル  
 -4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ra  
 c-エチレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニ  
 ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレ  
 ン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコ  
 ニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1-  
 (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジク  
 ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-  
 フェニルインデニル)} ジルコニウムジプロミド、rac-  
 ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルイン  
 デニル)} ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレ  
 ン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコ  
 ニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1  
 -(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムクロ  
 リドSO<sub>2</sub>Me、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メ  
 チル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムクロリドO  
 SO<sub>2</sub>Me、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-  
 4-フェニルインデニル)} チタニウムジクロリド、rac-  
 ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルイン  
 デニル)} ハフニウムジクロリドなど。

【0128】上記のうちでもR<sup>1</sup> がメチル基である化合  
 物が好ましい。また上記の一般式 (VI) において、R<sup>1</sup>  
 は炭素原子数2~6の炭化水素基であり、R<sup>3</sup> は炭素原  
 子数6~16のアリール基である遷移金属化合物も好ま  
 しく用いられる。このような好ましい化合物を以下に例  
 示する。

【0129】rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル  
 -4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ra  
 c-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α-ナフチ  
 ル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチ  
 ルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(β-ナフチル)インデ  
 ニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ  
 ン-ビス {1-(2-エチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデ  
 ニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ  
 ン-ビス {1-(2-エチル-4-(5-アセナフチル)インデニ  
 ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-  
 ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル)インデニ  
 ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-  
 ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニ  
 ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-  
 ビス {1-(2-エチル-4-(o-メチルフェニル)インデニ  
 ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-  
 ビス {1-(2-エチル-4-(m-メチルフェニル)インデニ  
 ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-  
 ビス {1-(2-エチル-4-(p-メチルフェニル)インデニ  
 ル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-  
 ビス {1-(2-エチル-4-(2,3-ジメチルフェニル)インデニ



ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-ピフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1-(2-エチル-4-( $\alpha$ -ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1-(2-n-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリドなど。

【0130】本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属をチタニウム金属、ハフニウム金属、バナジウム金属、ニオブ金属、タンタル金属、クロム金

属、モリブデン金属、タングステン金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0131】このような遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。上記一般式(V)で表される遷移金属化合物(a')は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0132】アイソタクティックプロピレン重合体

(C)の製造に用いられるメタロセン系触媒を構成する遷移金属化合物(a')と反応してイオン対を形成する化合物(b-1)としては、上記 $\alpha$ -オレフィン重合体の製造に用いられるメタロセン系触媒を構成する化合物(b-1)と同様の化合物が挙げられ、有機アルミニウムオキシ化合物(b-2)および有機アルミニウム化合物(b-2)としては、上記 $\alpha$ -オレフィン重合体の製造に用いられるメタロセン系触媒を構成する有機アルミニウムオキシ化合物(b-2)および有機アルミニウム化合物(b-2)と同様の化合物が挙げられる。

【0133】アイソタクティックプロピレン重合体

(C)の製造に用いられるメタロセン系触媒は、上記のような成分(a')、成分(b)を不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。

【0134】触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0135】上記のような各成分から触媒を調製する際には、各成分を任意の順序で接触させることができるが、成分(a')と成分(b-2)（または成分(b-1)）とを接触させるか、成分(b-2)と成分(b-3)とを接触させ、次いで成分(a')を接触させるか、成分(a')と成分(b-2)（または成分(b-1)）とを接触させ、次いで成分(b-3)を混合させるか、あるいは、成分(a')と成分(b-3)とを接触させ、次いで成分(b-2)（または成分(b-1)）を接触させることが好ましい。

【0136】上記各成分を接触させるに際して、遷移金属化合物(a')は、約 $10^{-8}$ ~ $10^{-1}$ モル/リットル（重合容積）、好ましくは $10^{-7}$ ~ $5 \times 10^{-2}$ モル/リットルの量で用いられる。

【0137】成分(b-1)を用いる場合には、成分(a')と成分(b-1)とのモル比((a')/成分(b

-1) ) が、通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で用いられる。

【0138】成分(b-2)は、該成分(b-2)中のアルミニウム原子と成分(a')中の遷移金属との原子比( $Al$ /遷移金属)が、通常10~10000、好ましくは20~5000となるような量で用いられる。

【0139】成分(b-3)は、該成分(b-3)中のアルミニウム原子( $Al_{b-3}$ )と成分(b-2)中のアルミニウム原子( $Al_{b-2}$ )との原子比( $Al_{b-3}/Al_{b-2}$ )で、通常0.02~20、好ましくは0.2~10となるような量で用いられる。

【0140】上記各触媒成分は、重合器中で混合して接触させてもよく、また予め混合接触させてから重合器に添加してもよい。予め接触させる際には、通常-50~150℃、好ましくは-20~120℃で、1~1000分間、好ましくは5~600分間接触させる。また接触時には接触温度を変化させてもよい。

【0141】上記のようなメタロセン系触媒を調製する際には、上記成分(a')、成分(b)のうち少なくとも一種を、顆粒状あるいは微粒子状の微粒子状担体に、担持させて固体状触媒を形成してもよい。

【0142】担体としては多孔質酸化物が好ましく、たとえば $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ などの無機担体を用いることができる。またエチレン、プロピレン、1-ブテンなどの $\alpha$ -オレフィン、あるいはスチレンを主成分として生成される重合体または共重合体などの有機担体を用いることもできる。

【0143】また本発明で用いられる触媒は、プロピレン、エチレン、1-ブテンなどのオレフィンあるいはこれらと他のオレフィン類などが予備重合されていてもよい。なお本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分、たとえば触媒成分としての水なども含むことができる。

【0144】本発明で用いられるアイソタクティックプロピレン重合体(C)は、上記のようなメタロセン系触媒の存在下に、プロピレンを単独重合するか、またはプロピレンとエチレンおよび炭素原子数が4~20の $\alpha$ -オレフィンとを、最終的に上記のような特性を有するように共重合させることによって製造することができる。重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

【0145】液相重合法では上述した触媒調製の際に用いた不活性化炭化水素溶媒と同じものを用いることができ、プロピレンを溶媒として用いることもできる。重合は、懸濁重合法を実施する際には、通常-50~100℃、好ましくは0~90℃の温度で行われることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0~250℃、好ましくは20~200℃の温度で行われることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、重合は

通常0~120℃、好ましくは20~100℃の温度で行われることが望ましい。重合は、通常、常圧~100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧~50 kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で行われる。

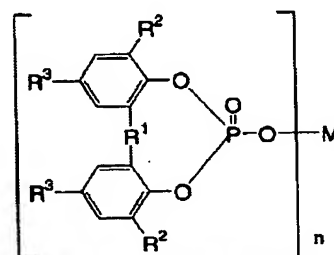
【0146】重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるプロピレン・エチレンランダム共重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

#### 【0147】結晶核剤

本発明で必要に応じて用いられる結晶核剤としては、従来知られている種々の結晶核剤が特に制限されることなく用いられる。中でも、下記に挙げる結晶核剤を好ましい結晶核剤として例示することができる。

#### 【0148】

#### 【化10】



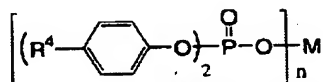
【0149】(式中、 $R^1$ は酸素原子、硫黄原子または炭素原子数1~10の炭化水素基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子または炭素原子数1~10の炭化水素基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は、互いに同一でも異なってもよく、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士または $R^2$ と $R^3$ が結合して環状となってもよく、Mは1~3価の金属原子を示し、nは1~3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネ

シウム-ビス [2,2'-チオビス- (4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス- (2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート)、マグネシウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム (4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [ (4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、アルミニウム-トリス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびアルミニウム-トリス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。

【0150】

【化11】



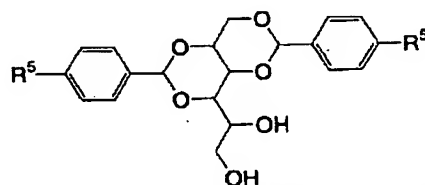
【0151】 (式中、 $R^4$ は水素原子または炭素原子数1~10の炭化水素基を示し、Mは1~3価の金属原子を示し、nは1~3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-エチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-*i*-プロピルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート、カリウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、マグネシウム

-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、アルミニウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート およびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。

【0152】

【化12】



【0153】 (式中、 $R^5$ は水素原子または炭素原子数1~10の炭化水素基である。)

具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*i*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*s*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*t*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (2',4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ (*p*-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの2個以上の混合物を例示でき、特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびそれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0154】 その他の結晶核剤としては、芳香族カルボ

ン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩を例示でき、具体的には、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩やアジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、結晶核剤としてポリエチレン、テフロン（登録商標）などのポリマー核剤を挙げることができる。これらの結晶核剤のなかではソルビトール系の化合物が好ましい。

#### 【0155】組成物

本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、上記シンジオタクティックプロピレン重合体(A)と上記 $\alpha$ -オレフィン重合体(B)と上記アイソタクティックプロピレン重合体(C)とからなり、シンジオタクティックポリプロピレン(A)とアイソタクティックプロピレン重合体(C)の重量比{(A)/(C)}が、99/1~1/99、好ましくは95/5~10/90、さらに好ましくは90/10~30/70の範囲内にあり、シンジオタクティックポリプロピレン(A)とアイソタクティックプロピレン重合体(C)との合計量(A+C)と $\alpha$ -オレフィン重合体(B)との重量比{(A+C)/(B)}が90/10~10/90、好ましくは80/20~20/80、さらに好ましくは75/25~40/60の範囲にある。

【0156】上記のような割合で(A)、(B)および(C)を含有する軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性に優れる傾向がある。

【0157】本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、さらに結晶核剤(D)を含有してもよく、結晶核剤は、上記シンジオタクティックプロピレン重合体(A)と上記 $\alpha$ -オレフィン重合体(B)と上記アイソタクティックプロピレン重合体(C)との合計量100重量部に対して0.01~1重量部、好ましくは0.1~0.8重量部の割合で含有することが望ましい。

【0158】上記のような割合で(A)、(B)および(C)を含有し、これにさらに結晶核剤(D)を添加すると、得られる軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性に優れる傾向がある。

【0159】このような軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物からなる成形物は、メルトフローレート(ASTM D 1238, 230℃、荷重2.16kg)が、通常0.0001~1000g/10分、好ましくは0.0001~900g/10分、さらに好ましくは0.0001~800g/10分であり、135℃のデカヒドロナフタレン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01~10dl/g、好ましくは0.05~10dl/g、さらに好ましくは0.1~10dl/gである。

【0160】また、本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物のメルトテンション(MT)は、通常0.5~10g、好ましくは1~10gであり、フィルム成形性等の成形性に優れている。なお、このメルトテンション(MT)は、メルトテンションテスター((株)東洋精機製作所製)により、測定温度200℃、押出速度15mm/分の条件下で押し出されるストランドを一定速度(10m/分)で引き取る際にフィラメントにかかる張力として求めた。

#### 【0161】軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物の製造

上記のような軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、各成分を上記のような範囲で種々公知の方法、例えばヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラブレンダー等で混合する方法、あるいは混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練後、造粒あるいは粉碎する方法を採用して製造することができる。

【0162】この軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物には、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、顔料、染料、発錆防止剤、下記に詳述する「その他の共重合体」(エラストマー、エラストマー用樹脂など)等を、本発明の目的を損わない範囲で配合することもできる。

#### 【0163】その他の共重合体

本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物には、必要により「その他の共重合体」が含まれていてもよい。

【0164】このような「その他の共重合体」としては、後述するような水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体(E)、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(F)、エチレン・トリエン共重合体(G)、およびエチレン・スチレン系共重合体、エチレン・ジエン共重合体などが挙げられる。これらの共重合体は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0165】これらの「その他の共重合体」は、本発明の軟質シンジオタクティックポリプロピレン組成物100重量部に対して、通常0~40重量部、好ましくは0~30重量部の割合で用いられる。

【0166】「その他の共重合体」を上記のような割合で用いると、剛性および硬度、透明性、耐衝撃性のバランスに優れた成形体を製造可能な軟質シンジオタクティックポリプロピレン組成物が得られる。

#### 【0167】水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体(E)

本発明で必要に応じて用いられる水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体(E)はエラストマーであり、芳香族ビニルから導かれるブロック重合単位(X)と、共役ジエンから導かれるブロック重合単位

(Y) とからなる芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体 (E1) またはその水添物 (E2) である。

【0168】このような構成の芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体 (E1) の形態は、例えば  $X(YX)_n$  または  $(XY)_n$  ( $n$  は 1 以上の整数) で示される。このうち、 $X(YX)_n$ 、特に  $X-Y-X$  の形態をとるブロック共重合体が好ましく、具体的には、ポリスチレン-ポリブタジエン (またはポリイソプレンまたはポリイソプレン・ブタジエン) -ポリスチレンの形態をとるスチレン系ブロック共重合体が好ましい。

【0169】このような芳香族炭化水素系ブロック共重合体では、ハードセグメントである芳香族ビニルブロック重合単位 (X) が、共役ジエンブロック重合単位 (Y) の橋かけ点として存在し物理架橋 (ドメイン) を形成している。この芳香族ビニルブロック重合単位 (X) 間に存在する共役ジエンブロック重合単位 (Y) は、ソフトセグメントであってゴム弾性を有している。

【0170】上記のような芳香族ビニルブロック重合単位 (X) を形成する芳香族ビニルとして具体的には、スチレンのほか、 $\alpha$ -メチルスチレン、3-メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-ドデシルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル) スチレンなどのスチレン誘導体が挙げられる。これらのうちでは、スチレンが好ましい。

【0171】また、共役ジエンブロック重合単位 (Y) を形成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエンおよびこれらの組合せなどが挙げられる。これらのうち、ブタジエンまたはイソプレンまたはブタジエンとイソプレンとの組合せが好ましい。

【0172】この共役ジエンブロック重合単位 (Y) がブタジエンとイソプレンとから導かれる場合には、イソプレンから導かれる単位を 40 モル% 以上の割合で含有していることが好ましい。

【0173】また、このようにブタジエン・イソプレン共重合単位からなる共役ジエンブロック重合単位 (Y) は、ブタジエンとイソプレンとのランダム共重合単位、ブロック共重合単位またはテーパー共重合単位のいずれであってもよい。

【0174】上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体 (E1) は、芳香族ビニルブロック重合単位 (X) 含有量が 2 重量% 以下であり、好ましくは 5~22 重量% である。この芳香族ビニル重合単位の含有量は、赤外線分光法、NMR 分光法などの常法によって測定することができる。

【0175】また、芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体 (E1) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、200℃、荷重 2.16 kg) は、通常 5 g/10 分以上であり、好ましくは 5~100 g/

10 分である。

【0176】上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体 (E1) の製造方法としては、種々の方法が挙げられ、例えば、(1)  $n$ -ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物を開始剤として、芳香族ビニル化合物、次いで共役ジエンを逐次重合させる方法、

(2) 芳香族ビニル化合物次いで共役ジエンを重合させ、これをカップリング剤によりカップリングさせる方法、(3) リチウム化合物を開始剤として、共役ジエン、次いで芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法などを挙げることができる。

【0177】また、芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物 (E2) は、上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体 (E1) を公知の方法により水添することにより得ることができる。芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物 (E2) は、通常、水添率が 90% 以上である。

【0178】この水添率は、共役ジエンブロック重合単位 (Y) 中の炭素-炭素二重結合の全量を 100% としたときの値である。このような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物 (E2) としては、具体的には、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水添物 (SEP)、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水添物 (SEPS; ポリスチレン・ポリエチレン/プロピレン・ポリスチレンブロック共重合体)、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物 (SEBS; ポリスチレン・ポリエチレン/ブチレン・ポリスチレンブロック共重合体) などが挙げられ、より具体的には、HYBRAR (クラレ (株) 製)、クレイトン (シェル化学 (株) 製)、キャリフレックス TR (シェル化学 (株) 製)、ソルブレン (フィリップスペトロリファム社製)、ユーロブレン SOLT (アニッチ社製)、タフブレン (旭化成工業 (株) 製)、ソルブレン-T (日本エラストマー社製)、JSR-TR (日本合成ゴム (株) 製)、電化 STR (電気化学工業 (株) 製)、クイントック (日本ゼオン (株) 製)、クレイトン G (シェル化学 (株) 製)、タフテック (旭化成工業 (株) 製) (以上商品名) などが挙げられる。

【0179】芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物 (E2) としては、これらのうちでも SEBS、SEPS が好ましく用いられる。水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体 (E) は、軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物 100 重量部に対して、通常 0~30 重量%、好ましくは 0~25 重量% の割合で用いることが望ましい。水添されていてもよい芳香族炭化水素系ブロック共重合体 (E) を上記のような割合で用いると、剛性および硬度、透明性、耐衝撃性のバランスに優れた成形体を調製できる組成物が得られる。

【0180】エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合

#### 体 (F)

本発明で必要に応じて用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体 (F) は、エラストマーであり、炭素原子数 3~10 の  $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位 0~20 モル%と、エチレンから誘導される繰返し単位 100~80 モル%とからなる結晶性ポリエチレン部と、炭素原子数 2~20 の  $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位を 2 種以上含む、低結晶性共重合体部または非晶性共重合体部とからなる。

【0181】本発明では、エチレンから導かれる繰返し単位を 30~95 モル%の割合で含有し、炭素原子数 3~20 のオレフィンから導かれる繰返し単位を 70~5 モル%の割合で含有しているエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体が好ましい。特にエチレンから導かれる繰返し単位を 60~90 モル%の割合で含有し、炭素原子数 3~20 のオレフィンから導かれる繰返し単位を 40~10 モル%の割合で含有しているエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体が好ましい。

【0182】ここで、炭素原子数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどが挙げられる。

【0183】結晶性ポリエチレン部において上記の炭素原子数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位は、2 種以上含有されていてもよい。また、本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体 (F) は、炭素原子数 4~20 のジエン化合物から誘導される繰返し単位を 5 モル%以下の割合で含有しているもよい。

【0184】このようなジエン化合物としては、具体的には、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、イソプレン、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどが挙げられる。

【0185】このようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィンプロ

ック共重合体 (F) は、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、190℃、荷重 2.16 kg) が通常 0.0001~500 g/10 分、好ましくは 0.0001~300 g/10 分、さらに好ましくは 0.0001~200 g/10 分の範囲にあり、密度 (ASTM D 1505) は、0.85~0.90 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは 0.85~0.89 g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは 0.86~0.89 g/cm<sup>3</sup> であることが望ましい。

【0186】このエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体 (F) における沸騰ヘプタン不溶成分の X 線回折法により測定した結晶化度は、通常 0~30%、好ましくは 0~28%、さらに好ましくは 0~25% である。

【0187】エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体 (F) の沸騰ヘプタン不溶成分は、以下のようにして調製される。すなわち、攪拌装置付 1 リットルのフラスコに、重合体試料 3 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 20 mg、n-デカン 500 ml を入れ、145℃の油浴上で加熱溶解させる。重合体試料が溶解した後、約 8 時間かけて室温まで冷却し、続いて 23℃の水浴上で 8 時間保持する。析出した重合体 (23℃デカン不溶成分) を含む n-デカン懸濁液を G-4 (または G-2) のガラスフィルターで濾過分離し、減圧乾燥した後、重合体 1.5 g を 6 時間以上ヘプタンを用いてソックスレー抽出して沸騰ヘプタン不溶成分を得る。

【0188】結晶化度は、上記のようにして得られた沸騰ヘプタン不溶成分を試料として用い、次のようにして測定される。すなわち、試料を 180℃の加圧成形機にて厚さ 1 mm の角板に成形した後、直ちに水冷して得たプレスシートを用い、理学電機 (株) 製ローターフレックス RU300 測定装置を用いて測定することにより決定される (出力 50 kV、250 mA)。この際の測定法としては、透過法を用い、またサンプルを回転させながら測定を行なう。

【0189】本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体 (F) の沸騰ヘプタン不溶成分の密度は、通常 0.86 g/cm<sup>3</sup> 以上、好ましくは 0.87 g/cm<sup>3</sup> 以上である。

【0190】また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体 (F) の 23℃ n-デカン可溶成分量は、0.1~99%、好ましくは 0.5~99%、さらに好ましくは 1~99% の範囲にある。

【0191】本発明では、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体 (F) の 23℃ n-デカン可溶成分量は、次のようにして測定される。すなわち、攪拌装置付 1 リットルのフラスコに、重合体試料 3 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 20 mg、n-デカン 500 ml を入れ、145℃の油浴上で加熱溶解させる。重合体試料が溶解した後、約 8 時間かけて室温まで冷却し、続いて 23℃の水浴上で 8 時間保持する。析出した

重合体と、溶解ポリマーを含むn-デカン溶液とをG-4 (またはG-2) のガラスフィルターで濾過分離する。このようにして得られた溶液を10mmHg、150℃の条件で加熱してn-デカン溶液に溶解していたポリマーを定量になるまで乾燥し、その重量を23℃n-デカン可溶成分量とし、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(F)の23℃ n-デカン可溶成分量は、重合体試料の重量に対する百分率として算出する。

【0192】このような本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(F)は、従来公知の方法により調製することができる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(F)は、軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物100重量部に対して、通常0~40重量%、好ましくは0~35重量%の割合で用いることが望ましい。エチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体(F)を上記のような割合で用いると、剛性および硬度、透明性、耐衝撃性のバランスに優れた成形体を調製できる組成物が得られる。

#### 【0193】エチレン・トリエン共重合体(G)

本発明が必要に応じて用いられるエチレン・トリエン共重合体(G)は、エラストマーであり、エチレンとトリエンとのランダム共重合体である。

【0194】エチレンと共重合させるトリエンとして具体的には、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、6,9-ジメチル-1,5,8-デカトリエン、6,8,9-トリメチル-1,5,8-デカトリエン、6-エチル-10-メチル-1,5,9-ウンデカトリエン、4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン(EMND)、7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、4-エチリデン-1,6-デカジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-デカジエン、7-メチル-6-プロピル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-1,7-ノナジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン等の非共役トリエン；1,3,5-ヘキサトリエン等の共役トリエン；などが挙げられる。これらのトリエンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0195】上記のようなトリエンは、たとえばEPO 691354A1公報、WO96/20150号公報に記載されているような従来公知の方法によって調製することができる。

【0196】本発明で用いられるエチレン・トリエン共重合体(G)において、トリエンから導かれる繰返し単位の含有割合は、通常0.1~30モル%、好ましくは0.1~20モル%、さらに好ましくは0.5~15モル%の範囲内にあることが望ましい。ヨウ素価は、通常

1~200、好ましくは1~100、さらに好ましくは1~50であることが望ましい。

【0197】また、エチレン・トリエン共重合体(G)の135℃のデカヒドロナフタレン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.01~10dl/g、好ましくは0.05~10dl/g、さらに好ましくは0.1~10dl/gの範囲内にあることが望ましい。

【0198】上記のようなエチレン・トリエン共重合体(G)は、従来公知の方法により調製することができる。エチレン・トリエン共重合体(G)は、軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物100重量部に対して、通常0~40重量%、好ましくは0~35重量%の割合で用いることが望ましい。エチレン・トリエン共重合体(G)を上記のような割合で用いると、剛性および硬度、透明性、耐衝撃性のバランスに優れた成形体を調製できる組成物が得られる。

#### 【0199】成形体

上記のような本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができ、例えばシート、未延伸または延伸フィルム、フィラメントなどを含む種々の形状の成形体に成形して利用することができる。

【0200】成形体として具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。

【0201】以下に数例挙げて成形体を説明する。本発明に係る成形体がたとえば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、たとえばシート、フィルム(未延伸)、パイプ、ホース、電線被覆、フィラメントなどが挙げられ、特にシート、フィルム、フィラメントなどが好ましい。

【0202】軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギャ押出機などを用いて、熔融したシンジオタクティックポリプロピレン組成物をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム(未延伸)などに成形することができる。

【0203】延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム(未延伸)を、たとえばテンター法(縦横延伸、横縦延伸)、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

【0204】シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20~70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2~10倍程度である。延伸によって、厚み5~200 $\mu$ m程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

【0205】また、フィルム状成形体として、インフレーションフィルムを製造することもできる。本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物をインフレーション成形するとドローダウンが生じにくい。

【0206】上記のような本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物からなるシートおよびフィルム成形体は、帯電しにくく、引張弾性率などの柔軟性、耐熱性、ヒートシール性、耐衝撃性、耐老化性、透明性、透視性、光沢、剛性、防湿性およびガスバリアー性に優れており、包装用フィルムなどとして幅広く用いることができる。特に防湿性に優れるため、薬品の錠剤、カプセルなどの包装に用いられるプレススルーバック (press through pack) などに好適に用いられる。

【0207】フィラメントは、たとえば熔融した軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行なえばよく、通常5～10倍程度の倍率で行なうことが望ましい。本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物からなるフィラメントは帯電しにくく、また透明性、剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れている。

【0208】射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を種々の形状に射出成形して製造することができる。本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物からなる射出成形体は帯電しにくく、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。

【0209】ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物をブロー成形することにより製造することができる。

【0210】たとえば押出ブロー成形では、上記軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を樹脂温度100℃～300℃の熔融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度130℃～300℃で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。延伸 (ブロー) 倍率は、横方向に1.5～5倍程度であることが望ましい。

【0211】また、射出ブロー成形では、上記軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を樹脂温度100℃～300℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した

後空気を吹き込み、樹脂温度120℃～300℃で金型に装着することにより中空成形体を製造することができる。

【0212】延伸 (ブロー) 倍率は、縦方向に1.1～1.8倍、横方向に1.3～2.5倍であることが望ましい。本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物からなるブロー成形体は、透明性、剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れるとともに防湿性にも優れている。

【0213】プレス成形体としてはモールドスタンピング成形体が挙げられ、たとえば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形 (モールドスタンピング成形) する際の基材を本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物で形成することができる。

【0214】このようなモールドスタンピング成形体としては、具体的には、ドアトリム、リアパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車内装材が挙げられる。

【0215】本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、透明性、高剛性を示し、たとえばエラストマー成分を含有していても十分に高い剛性を示すので、種々の高剛性用途に用いることができる。たとえば特に自動車内外装材、家電のハウジング、各種容器などの用途に好適に利用することができる。

【0216】本発明に係る軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物からなるプレス成形体は帯電しにくく、剛性、耐熱性、透明性、耐衝撃性、耐老化性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れている。

【0217】本発明の軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物は、上述したような各種成形法により成形して、例えば下記の用途に好適に使用することができる。

【0218】フィルム：多層延伸フィルム、多層未延伸フィルム、ラミネートフィルム、シュリンクフィルム、ストレッチフィルム、ラップフィルム、プロテクトフィルム、レトルトフィルム、多孔性フィルム、バリアーフィルム、金属蒸着フィルム、農業用フィルム

シートおよびシート成形品：壁紙、発泡シート、電線被覆、プリスター包装、トレー、文具、食品容器、玩具、化粧品容器、医療器具、洗剤容器、床材、クッションフロアー、化粧シート、靴底

ブロー品：ボトル

押出品：チューブ、電線被覆、ケーブル被覆、パイプ、ガasket

ファイバー：繊維、フラットヤーン

不織布および不織布製品：不織布、フィルター

射出品：自動車内装表皮材、自動車外装材、日用雑貨品、家電製品、キャップ、コンテナ、パレット

改質材：粘接着剤、潤滑油添加剤、ホットメルト接着

剤、トナー離型剤、顔料分散剤、アスファルト改質材  
その他：シーラント、真空成形体、パウダースラッシュ  
体

#### 【0219】

【発明の効果】本発明によれば、透明性、耐衝撃性、柔軟性、耐熱性、耐傷付性などのバランスに優れた成形物が得られる。

#### 【0220】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により何等限定されるものではない。

【0221】以下、物性試験条件等を記す。

1. 引っ張り弾性率（ヤングモジュラス）；JIS K 6301に準拠して、JIS 3号ダンベルを用い、スパン間：30mm、引っ張り速度：30mm/minで23℃にて測定した。

2. マルテンス硬度（1/mm）；東京衝機製のマルテンス硬度引掻硬度試験機を用いて、厚さ3mmの試験片に引掻き圧子20gの荷重を加え試料を引き掻いた時に生じる溝幅を測定し、その逆数を算出した。

3. 針侵入温度（℃）；JIS K 7196に準拠し、厚さ2mmの試験片を用いて、昇温速度5℃/minで1.8mmφの平面圧子に2kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけ、TMA曲線より、針進入温度（℃）を求めた。

4. ヘイズ（%）；厚さ1mmの試験片を用いて、日本電色工業（株）製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定した。

5. 融点（T<sub>m</sub>）およびガラス転移温度（T<sub>g</sub>）；DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をT<sub>m</sub>とする。

【0222】測定は、試料をアルミパンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

【0223】6. 極限粘度[η]；135℃、デカリン中で測定した。

7. Mw/Mn；GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

#### 【0224】

【合成例1】シンジオタクティックプロピレン重合体の合成

特開平2-274763号公報に記載の方法に従い、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロライドおよびメチルアルミノキサンの存在下でプロピレンの塊状重合法によってシンジオタクチックポリプロピレンを得た。得られたシンジオタクチックポリプロピレンのメルトフローインデックスは、4.4g/10分であり、GPCによる分子量分布は2.3であり、<sup>13</sup>C-NMR

によって測定されたシンジオタクチックtriad分率は0.823であり、示差走査熱量分析で測定したT<sub>m</sub>は127℃であり、T<sub>c</sub>は57℃であった。

#### 【0225】

【合成例2】α-オレフィン重合体の合成

減圧乾燥および窒素置換してある1.5リットルのオートクレーブに、常温でヘプタン750ml加え、続いてトリイソブチルアルミニウム（以下「TIBA」と略す）の1.0ミリモル/mlトルエン溶液をアルミニウム原子が0.3ミリモルとなるように0.3ml加え、攪拌下に下にプロピレンを30リットル（25℃、1気圧）装入し、昇温を開始し60℃に到達させた。その後系内をエチレンで5.9kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように加圧し、公知の方法で合成した（ジメチル（*t*-ブチルアミド）（テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル）シラン）ジクロライドチタンのトルエン溶液（0.0001mM/ml）を3.75ml、（トリフェニルカルベニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート）のトルエン溶液（0.001mM/ml）を2.0ml加え、プロピレンとエチレンの共重合を開始させた。このときの触媒濃度は、全系に対して（ジメチル（*t*-ブチルアミド）（テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル）シラン）ジクロライドチタンが0.0005ミリモル/リットル、トリフェニルカルベニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートが0.002ミリモル/リットルであった。重合中、エチレンを連続的に供給することにより内圧を5.9kg/cm<sup>2</sup>Gに保持した。15分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液と1:1の割合で用いて洗浄し触媒残差を水相に移行させた。この接触混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回水洗し、重合液相を油水分離した。次いで油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部（共重合体）を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0226】以上のようにして得られたアタクティックプロピレン・エチレン共重合体の収量は29gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が3.2dl/gであり、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は-22℃であり、エチレン含量は16.0モル%であり、活性は310kg/ミリモルZr・hrであり、GPCによる分子量分布は2.6であった。また、ヤングモジュラスは、3MPaであった。

#### 【0227】

【合成例3】α-オレフィン重合体の合成

減圧乾燥および窒素置換してある1.5リットルのオートクレーブに、常温でヘプタンを750ml加え、続いて

てTIBAの1.0ミリモル/mlトルエン溶液をアルミニウム原子に換算してその量が0.3ミリモルとなるように0.3ml加え、攪拌下にプロピレンを50.7リットル(25℃、1気圧)挿入し、昇温を開始し30℃に到達させた。その後、系内をエチレンで5.5kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように加圧し、公知の方法で合成したジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのヘプタン溶液(0.0002mM/ml)を3.75ml、トリフェニルカルベニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.002mM/ml)を2.0ml加え、プロピレンとエチレンの共重合を開始させた。この時の触媒濃度は、全系に対してジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドが0.001ミリモル/リットル、トリフェニルカルベニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートが0.004ミリモル/リットルであった。

【0228】重合中、エチレンを連続的に供給することにより、内圧を5.5kg/cm<sup>2</sup>Gに保持した。重合を開始して30分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1:1の割合で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0229】以上のようにして得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体の収量は50gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.4dl/gであり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は-28℃であり、エチレン含量は24.0モル%であり、GPCにより測定した分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は2.9であった。ヤングモジュラスは、2MPaであった。

【0230】また、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

【0231】

#### 【合成例4】 $\alpha$ -オレフィン重合体の合成

減圧乾燥および窒素置換してある1.5リットルのオートクレーブに、常温でヘプタンを710ml加え、続いてTIBAの1.0ミリモル/mlトルエン溶液をアルミニウム原子に換算してその量が1.0ミリモルとなるように1.0ml加え、攪拌下に、1-ブテンを25g挿入し、昇温を開始し30℃に到達させた。その後、系内をプロピレンで6.0kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように加圧し、公知の方法で合成した{ジメチル(t-ブチルアミ

ド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン}ジクロライドチタンのトルエン溶液(0.01mM/ml)を0.75ml、メチルアルミノキサン(1mM/ml)を4.5ml加え、プロピレンと1-ブテンの共重合を開始させた。このときの触媒濃度は、全系に対して{ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シラン}ジクロライドチタンが0.01ミリモル/リットル、メチルアルミノキサンが6.0ミリモル/リットルであった。

【0232】重合中、プロピレンを連続的に供給することにより、内圧を6.0kg/cm<sup>2</sup>Gに保持した。重合を開始して15分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1:1の割合で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0233】以上のようにして得られたアタクティックプロピレン・ブテン共重合体の収量は130gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.1dl/gであり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は-8℃であり、ブテン含量は6.2モル%であり、GPCにより測定した分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は2.8であった。ヤングモジュラスは、5MPaであった。また、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

【0234】

#### 【合成例5】アイソタクティックプロピレン重合体の合成

十分に窒素置換した200リットルの攪拌翼のついた重合器に、ヘキサンを80リットル、トリイソブチルアルミニウムを80ミリモル、水素0.25リットル、エチレン9kg、プロピレン0.3kgを仕込み、70℃に昇温した後、メチルアルミノキサン18ミリモル、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.06ミリモル加えプロピレンとエチレンをそれぞれ13.7kg、0.5kgをフィードした。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、80℃で10時間減圧乾燥した。

【0235】得られたアイソタクティックプロピレン・エチレンランダム共重合体は7.0kgであり、重合活性は117kg・ポリマー/ミリモルZr・hrであった。このポリマーは、分子量分布M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は2.0で

あり、エチレンから導かれる単位が4.7モル%であり、極限粘度 $[\eta]$ は、2.7 dl/gであり、融点は123℃であった。

#### 【0236】

【実施例1】上記合成例1で得られたシンジオタクティックプロピレン重合体56重量部と、上記合成例2で得られたアタクティックプロピレン・エチレン共重合体30重量部と、上記合成例5で得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体14重量部を混練器に添加し、熔融混練して軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を得た。

【0237】得られた組成物の引張り弾性率は115 MPaであり、マルテンス硬度は、11.2であり、針進入温度は118℃、Hazeは12.3%であった。

#### 【0238】

【実施例2】上記合成例1で得られたシンジオタクティックプロピレン重合体56重量部と、上記合成例2で得られたアタクティックプロピレン・エチレン共重合体30重量部と、上記合成例5で得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体14重量部と、ソルビトール系結晶核剤ゲルオールMD(新日本理化学製)を0.02重量部とを混練器に添加し、熔融混練して軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を得た。

【0239】この組成物の引張り弾性率は121 MPaであり、マルテンス硬度は、11.9であり、針進入温度は126℃、Hazeは10.8%であった。

#### 【0240】

【実施例3】上記合成例1で得られたシンジオタクティックプロピレン重合体48重量部と、合成例3で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体40重量部と、合成例5で得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体12重量部の合計100重量部を添加、熔融混練して軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を得た。

【0241】得られた組成物の引張り弾性率は182 MPaであり、マルテンス硬度は、14.0であり、針進入温度は115℃、Hazeは8.0%であった。

#### 【0242】

【実施例4】上記合成例1で得られたシンジオタクティックプロピレン重合体48重量部と、上記合成例3で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体40重量部と、上記合成例5で得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体12重量部と、ソルビトール系結晶核剤ゲルオールMD(新日本理化学製)を0.02重量部とを混練器に添加し、熔融混練して軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を得た。

【0243】得られた組成物の引張り弾性率は191 MPaであり、マルテンス硬度は、14.9であり、針進入温度は120℃、Hazeは7.8%であった。

#### 【0244】

【実施例5】上記合成例1で得られたシンジオタクティックプロピレン重合体56重量部と、上記合成例4で得られたアタクティックプロピレン・ブテン共重合体30重量部と、上記合成例5で得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体14重量部とを混練器に添加し、熔融混練して軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を得た。

【0245】得られた組成物の引張り弾性率は167 MPaであり、マルテンス硬度は、13.6であり、針進入温度は120℃、Hazeは16.0%であった。

#### 【0246】

【実施例6】上記合成例1で得られたシンジオタクティックプロピレン重合体56重量部と、上記合成例4で得られたアタクティックプロピレン・ブテン共重合体30重量部と、上記合成例5で得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体14重量部と、ソルビトール系結晶核剤ゲルオールMD(新日本理化学製)を0.02重量部とを混練器に添加し、熔融混練して軟質シンジオタクティックポリプロピレン系組成物を得た。

【0247】得られた組成物の引張り弾性率は171 MPaであり、マルテンス硬度は、14.3であり、針進入温度は126℃、Hazeは13.8%であった。

#### 【0248】

【比較例1】上記合成例2で得られたアタクティックプロピレン・エチレン共重合体30重量部と、上記合成例5で得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体70重量部とを混練器に添加し、熔融混練してポリプロピレン系組成物を得た。

【0249】得られた組成物の引張り弾性率は244 MPaであり、マルテンス硬度は、8.0であり、針進入温度は129℃、Hazeは91.6%であった。

#### 【0250】

【比較例2】上記合成例3で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体40重量部と、上記合成例5で得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体60重量部とを混練器に添加し、熔融混練してポリプロピレン系組成物を得た。

【0251】得られた組成物の引張り弾性率は248 MPaであり、マルテンス硬度は、8.2であり、針進入温度は129℃、Hazeは92.6%であった。

#### 【0252】

【比較例3】上記合成例4で得られたアタクティックプロピレン・ブテン共重合体30重量部と、上記合成例5で得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体70重量部とを混練器に添加し、熔融混練してポリプロピレン系組成物を得た。

【0253】得られた組成物の引張り弾性率は250 MPaであり、マルテンス硬度は、8.1であり、針進入温度は128℃、Hazeは90.5%であった。以上の結果を表2に示す。

表 2

	シンジオタクテ ィックプロピレ ン重合体(A)	ローオレフィン 重合体(B)	アイソタクテ ィックプロピレ ン重合体(C)	結晶核剤(D)	弾性率 (MPa)	マルテン ス硬度 (1/mm)	針進入温度 (℃)	H a z e (%)
実施例 1	合成例 1 56重量部	合成例 2 30重量部	合成例 5 14重量部	なし	115	11.2	118	12.3
実施例 2	合成例 1 56重量部	合成例 2 30重量部	合成例 5 14重量部	ソルビトール系結晶核剤 0.02重量部	121	11.9	126	10.8
実施例 3	合成例 1 48重量部	合成例 3 40重量部	合成例 5 12重量部	なし	182	14.0	115	8.0
実施例 4	合成例 1 48重量部	合成例 3 40重量部	合成例 5 12重量部	ソルビトール系結晶核剤 0.02重量部	191	14.9	120	7.8
実施例 5	合成例 1 56重量部	合成例 4 30重量部	合成例 5 14重量部	なし	167	13.6	120	16.0
実施例 6	合成例 1 56重量部	合成例 4 30重量部	合成例 5 14重量部	ソルビトール系結晶核剤 0.02重量部	171	14.3	126	13.8
比較例 1	なし	合成例 2 30重量部	合成例 5 70重量部	なし	244	8.0	129	91.0
比較例 2	なし	合成例 3 40重量部	合成例 5 60重量部	なし	248	8.2	129	92.6
比較例 3	なし	合成例 4 30重量部	合成例 5 70重量部	なし	250	8.1	128	90.5

フロントページの続き

(72)発明者 金子 和 義

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB03X BB05X BB12W BB12X  
BB12Y BB14W BB14X BB14Y  
BB15W BB15X BB15Y BB17X  
BB19X EC056 EW046 FD206  
4J028 AA01A AB01A AC01A AC10A  
AC28A AC45A AC49A BA00A  
BA01B BB00B BB01B BC12B  
BC15B BC16B BC17B BC19B  
BC25B BC26B BC28B BC29B  
EB01 EB02 EB03 EB04 EB05  
EB06 EB07 EB08 EB09 EB10  
EC01 EC02